



TITLE:

# 金属水素化物触媒に関する研究( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

上野, 徹

---

CITATION:

上野, 徹. 金属水素化物触媒に関する研究. 京都大学, 1968, 工学博士

ISSUE DATE:

1968-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212912>

RIGHT:

【201】

氏 名	上 野 徹 うえ の とおる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 215 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	金属水素化物触媒に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 武上善信 教授 多羅間公雄 教授 新宮春男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は水素雰囲気下で遷移金属塩とグリニヤール試薬とを反応させて合成した遷移金属水素化物のオレフィン水素添加作用の詳細な研究にはじまり、ついで遷移金属塩—トリエチルアルミニウム系触媒ならびに遷移金属塩—水素化アルミニウムリチウム系触媒の作用を明らかにし、さらに遷移金属塩—ナトリウム系、遷移金属水素化物—水系、塩化ニッケル—メチルヒドロポリシロキサン系などの触媒についても検討を加えているものであって緒論および9章からなっている。

緒論は金属水素化物触媒に関する在来の研究を総括し本研究の目的ならびに意義を明らかにしたものである。

第1章ではフェニルグリニヤール試薬を用いる鉄水素化物の合成反応とその生成物の水素添加触媒活性について研究している。著者は塩化鉄(Ⅲ)とフェニルグリニヤール試薬との反応による水素吸収はグリニヤール試薬対塩化鉄(Ⅲ)モル比(以下単にモル比と呼ぶ)3以上において認められること、モル比3~7の範囲でモル比と水素吸収量の間に直線関係があり、モル比1の増加によって水素吸収量が3/4モル増加することを明らかにしている。つぎにこのようにして得られた黒色生成物を触媒に用いてのスチレンの水素添加について研究し、この触媒のオレフィン水素添加活性がきわめて強いものであって、常温常圧下でも速かな水素添加が起こることを示し、触媒合成時の水素吸収量1.5~2.0モル/モル FeCl<sub>3</sub> の場合の活性が最も大きく、水素吸収量がこれより過大であっても過少であっても活性は著しく低くなるが、過大の場合には少量の水あるいはアルコールの添加によって顕著な活性の向上が見られることを示している。さらにこの触媒は窒素雰囲気下でスチレンと反応してフェネチル鉄化合物を経由してエチルベンゼンを与え、カルボニル化合物と反応してアルコールを与えるなどの還元反応を行なうこと、この際のエチルベンゼン生成量は触媒合成時の水素吸収量の増加と共に増大することなどを明らかにし、このように触媒に保有されている水素が容易に不飽和結合に導入されることから水素添加触媒作用は触媒中に存在する鉄—水素結合の反応によるものであることを明確にしている。

第2章は第1章に述べたグリニヤール試薬を用いる鉄水素化物の生成反応について詳細に研究した結果を述べたものである。触媒合成時に副生するベンゼンの量が水素吸収量1モル当たり約1モルであることから鉄—フェニル結合の水素化分解による鉄—水素結合の生成が推論され、電子スピン共鳴吸収の結果から金属鉄への還元は起こっていないと考えられること、触媒を重硫酸で分解したときの発生水素の分析結果から鉄—水素結合の存在が確かであることなどを明らかにし、さらにこの際の発生水素の組成、触媒合成時の水素吸収量、触媒の塩酸分解における水素発生量などの検討から過剰のグリニヤール試薬の配位したフェニル鉄中間体を經由して水素化物生成反応が起こっていることを結論している。

第3章はアルキルおよびアラルキルグリニヤール試薬を用いた場合について述べたものである。n—ヘキシルまたはシクロヘキシルグリニヤール試薬を用いた場合には中間体のアルキル鉄化合物からのオレフィンの脱離による鉄水素化物の生成反応が関与するようになり、したがって触媒合成時の水素吸収量と触媒の塩酸分解による水素発生量の間に明確な関係が認められなくなることを示している。さらにシクロヘキシルグリニヤール試薬の場合についてスチレン水素添加活性はいずれのモル比の触媒においても認められるが、シクロヘキセンの水素添加活性はモル比前後の触媒においてのみ認められるという特異な現象を明らかにしている。一方、ベンジルグリニヤール試薬を用いた場合には水素化物生成は主として水素化分解によっており、触媒合成時の水素吸収量と触媒の塩酸分解による水素発生量とが良く一致していて、これらの値はモル比4以上ではほぼ一定の値を示すようになり、このような場合の触媒はすべて良好なスチレン水素添加活性を持つものであることを示している。

第4章ではニッケル、コバルト、ロジウムなどの水素化物触媒について検討している。フェニルグリニヤール試薬を用いて得たニッケル触媒の場合 スチレンの水素添加活性は触媒合成時の水素吸収量1モル/モル  $\text{NiCl}_2$  の場合に最大であって、これよりも水素吸収量が多い場合には活性が低くなるが、これに過剰の水を作用させると別の型の水素添加触媒が生じて水素添加活性が強くなることを示し、ニッケル水素化物の場合もコバルト水素化物の場合も鉄水素化物と同様の過程で水素化物の生成が行なわれていると考えられることを述べ、さらに、コバルトおよびロジウム触媒の場合にはベンゼン環の水素添加活性も認められることを明らかにしている。

第5章ではフェニルグリニヤール試薬を用いてクロム、モリブデン、タングステンなどの水素化物について研究している。クロムの場合比較的安定な中間錯体  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{THF})_3$  (THF はテトラヒドロフランを示す) の単離が可能である。著者はこの中間錯体に水素を反応させて見たが水素の吸収は全く起こらないことを示し、恐らく上の錯体にさらにグリニヤール試薬が配位した錯体を生じ、これを經由して水素化物の生成に至るものと推論している。スチレンの水素添加活性についてはクロム触媒ではモル比4付近、モリブデン触媒ではモル比6付近に良好な活性を示す触媒組成の存在することを明らかにし、ニオブ、タングステンなどの場合には水素添加活性は全く認められないことを示している。

第6章は遷移金属塩—トリエチルアルミニウム系触媒の水素添加触媒作用について検討を加えたものである。著者は触媒活性がトリエチルアルミニウムと遷移金属塩のモル比に依存していることを認め、鉄、ニッケル、およびコバルト触媒の場合の最適モル比はそれぞれ1~7, 0.3~2, 0.2~1であることを示し、炭化水素溶媒に THF を混合した場合の影響については鉄触媒とコバルト触媒では水素添加活性が完

全に無くなるが、ニッケル触媒では活性がほとんど低下しないことを認めている。またクロムおよびモリブデン触媒は相当良好な活性を持つが、タングステン触媒は活性が低く、ニオブおよびタンタル触媒はほとんど活性がないことを示している。さらに著者は触媒の本質についても研究を進め、窒素雰囲気下で触媒（ニッケル系）に水素を反応させるとエタンが生成することなどを根拠に金属—エチル結合の水素化分解が触媒生成反応に重要な役割を果たしていることを結論している。

第7章は著者の見出した遷移金属塩—水素化アルミニウムリチウム系触媒について研究したところを述べたものである。著者はエーテル系溶媒中で遷移金属塩が水素を発生しながら水素化アルミニウムリチウムと反応して黒色の触媒物質を生じることを認め、本触媒の挙動がフェニルグリニヤール試薬を用いて合成した遷移金属水素化物のそれに極めて良く類似しており、触媒の本質をなしているものは触媒の結合水素であって  $\text{LiAlH}_4$ / 遷移金属塩モル比の触媒活性に及ぼす影響はモル比による結合水素量の変化に帰せられることを明らかにしている。すなわち窒素雰囲気下で鉄触媒とスチレンとを反応させるとスチレンが触媒の保有水素2個を取って1分子のエチルベンゼンを生成すること、このエチルベンゼンの生成はモル比1の付近で最大であり、このモル比1付近でスチレンの水素添加活性も最大であること、スチレンに水素が移動した後の金属的部分は速かに雰囲気の水素を吸収して金属—水素結合を再生することなどを明らかにし、この再生可能な水素が接触水素還元の本質をなすものであると結論している。さらに鉄触媒は被水素添加物質に対する選択性が高く末端二重結合は内部二重結合よりも、また共役二重結合は非共役二重結合よりも相当速かに水素添加されるが、コバルト触媒においては内部二重結合および非共役二重結合も相当速やかには水素添加され選択性が不良であると述べている。

第8章は遷移金属水素化物より派生した触媒系としてニッケルまたはコバルト水素化物に大過剰の水を添加した触媒系を取り上げ、あわせてこれに関連する触媒系としてニッケルボライド触媒、塩化ニッケル（またはコバルト）—金属ナトリウム—メタノール系触媒の水素添加触媒作用を研究したものである。著者は各種の触媒合成条件を検討し、前章までの水素化物触媒についての結果との比較から本触媒系がむしろラネーニッケル類似の作用を持つものであることを明らかにしている。

第9章は遷移金属塩の還元による水素添加触媒の研究に際して見出された塩化ニッケル—メチルヒドロポリシロキサン系触媒について研究したものである。塩化ニッケルとメチルヒドロポリシロキサンを  $120 \sim 170^\circ\text{C}$  に加熱すると水素の発生を伴って黒色の物質を生じることを認め、この黒色物質が良好なオレフィン水素添加活性を有するものであって、触媒合成時の水素発生量  $1.0$  モル/モル  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Si}:\text{Ni}=25:1$  のとき最も活性が大きく、触媒生成に当たってはジメチルヒドロポリシロキサンの水素が重要な役割を果たしていると考えられることを明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

最近イリジウム、パラジウム、白金、ロジウムなどの貴金属水素錯体について研究が進み、これらを触媒とする水素添加反応に関する研究から水素添加の反応機構、触媒の作用機構について多くの知見が得られ、錯体触媒の化学に著しい進歩が見られた。一方、ニッケル、鉄、コバルトなどの水素錯体については構造の明確な水素錯体の例はきわめて少なく、またこうした錯体の水素添加触媒作用についての知見もほ

とんどない。

グリニヤール試薬と遷移金属塩（鉄，コバルトなど）を水素雰囲気下で反応させて得られる黒色の物質は Weichselfelder によって水素化物であるとされ，きわめて顕著なオレフィンの水素添加触媒活性を持つものである。本論文はこの複雑な構造物質の触媒活性に着目してその生成過程を明らかにし，触媒作用の本質を究明すると共に新しい幾つかの触媒の開発をも行なっているものである。

#### 1) 遷移金属塩—グリニヤール試薬—水素系触媒

この反応における水素化物生成の化学量論式は研究者によって異なっており，データも不充分である。著者は第1章で生成水素化物（塩化鉄—フェニルグリニヤール試薬—水素系）によるオレフィンおよびカルボニル化合物の還元について研究して，生成物中に明らかに金属—水素結合が存在することを示し，この金属—水素結合の反応性を明らかにし，水素化物生成時の反応水素量と生成水素化物の保有水素量を正確に測定して新しい化学量論式を提案した。

第2章では第1章につづいて水素化物生成反応についてさらに深く深く追究し，フェニル鉄中間体の水素化分解によって水素化物が生成することを水素化分解生成物であるベンゼンの定量，重硫酸による水素化物の加水分解などの結果によって結論している。

第3章ではベンジルグリニヤール試薬を用いる場合は水素化分解によって水素化物の生成が行なわれるが，シクロヘキシルおよびノ—ヘキシルグリニヤール試薬を用いる場合はアルキル鉄中間体からの脱オレフィンによる水素化物生成反応が関与することを結論し，触媒活性とグリニヤール試薬の種類の関係について調べている。

第4章ではニッケル，コバルト，ロジウム触媒，第5章ではクロム，モリブデン，タングステン，タンタルおよびニオブ触媒について調べそれぞれの特徴を明らかにしている。

#### 2) 遷移金属塩—トリチエルアルミニウム系触媒

Breslow らの研究では触媒成分の割合，溶媒の種類の検討が充分でなく，水素化物生成の確証もない。著者は水素化分解によって金属—水素結合が生成することを確かめ，各種の反応因子の影響を追求して1)の触媒との相違点を明らかにしている。（第6章）

#### 3) 遷移金属塩—水素化アルミニウムリチウム系触媒

1).2)の成果を基として著者が見出した新しい触媒である。この場合には水素化物の生成に溶媒からの水素引き抜きが相当な重要性を持つものであることを示し，触媒の保有水素は  $\text{LiAlH}_4$  対金属塩モル比によって変化するがオレフィン二重結合への導入可能な保有水素の量が最大になるモル比（約1.0）は触媒のオレフィン水素添加活性が最大になるモル比とはほぼ等しいことを示し，水素添加反応機構を論じている。（第7章）

#### 4) 遷移金属塩—ナトリウム—メタノール系触媒

その他本触媒系あるいは遷移金属水素化物—水系触媒はラネーニッケル類似の性質と触媒活性を持つもので著者の見出した触媒である。

これを要するに本論文は鉄，コバルト，ニッケルを中心に遷移金属水素化物触媒の水素添加触媒作用の研究を行なって触媒中の金属—水素結合の挙動を明らかにし，触媒の作用機構を解明すると共に遷移金属

塩一水素化アルミニウムリチウムをはじめ若干の新しい水素添加触媒を見出し、その適用について検討したものであってここに得られた成果は学術上・工業上寄与するところがすくなくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。